

ФОТОДЕГРАДАЦИЯ КОМПОЗИЦИОННЫХ МАТЕРИАЛОВ ПОЛИЛАКТИД – НАТУРАЛЬНЫЙ КАУЧУК

^{1,2,3}Подзорова М. В.*, ^{1,2,3}Тертышная Ю. В., ³Московский М.Н.

¹Российский экономический университет им. Г.В. Плеханова

²Институт биохимической физики им. Н.М. Эмануэля РАН

³Федеральный научный агроинженерный центр ВИМ

*mariapdz@mail.ru

В настоящее время полилактид (ПЛА) и ПЛА-композиты вызывают растущий интерес как новые перспективные материалы для использования в промышленности и сельском хозяйстве. Основным процессом, который происходит во время фотодегградации ПЛА, является случайное расщепление цепи по механизму Норриша II. Фотодегградация вызывает изменения механических свойств, теплофизических характеристик. Температура плавления ПЛА после воздействия УФ-излучения ($\lambda = 254$ нм) в течение 50 ч снижается на 5 °С, а степень кристалличности снижается на 3–4 %. Распад материала ПЛА/НК подтверждается ИК-спектроскопией.

Ключевые слова: полилактид, натуральный каучук, полимерные композиции, структура, фотодегградация.

PHOTODEGRADATION OF COMPOSITE MATERIALS POLYLACTIDE – NATURAL RUBBER

^{1,2,3}Podzorova M.V., ^{1,2,3}Tertyshnaya Yu. V., ³Moskovskiy M.N.

¹Plekhanov Russian University of Economics

²Emanuel Institute of Biochemical Physics Russian Academy of Sciences

³Federal Research Agro-Engineering Center VIM

Currently, polylactide (PLA) and PLA composites are of growing interest as new promising materials for the industry and agriculture using. The main process that occurs during the PLA photodegradation is the accidental splitting of the chain by the Norrish II mechanism. Photodegradation causes changes in mechanical properties, thermophysical characteristics. The melting point of PLA after exposure to UV radiation ($\lambda = 254$ nm) for 50 hours decreases by 5 °C, and the degree of crystallinity decreases by 3–4 %. The disintegration of the PLA/NR material is confirmed by IR spectroscopy.

Keywords: polylactide, natural rubber, polymer compositions, structure, photodegradation.

Полилактид (ПЛА) является одним из наиболее экономически конкурентоспособных и экологически безопасных полимеров. Его производство не увеличивает выбросы парниковых газов в такой степени, как другие пластмассы на основе невозобновляемых ресурсов [1]. ПЛА является полиэфиром с хорошей способностью к биологическому разложению, деструкции при компостировании, а также характеризуется высокой прочностью и жесткостью [2].

К сожалению, присущая ПЛА хрупкость является основным недостатком, ограничивающим его применение. Как следствие, было предпринято много попыток улучшить свойства ПЛА путем сополимеризации [3], пластификации [4, 5], смешивания [6, 7] или получения наполненных композитов [8, 9].

Смешивание ПЛА с другими полимерами обеспечивает наиболее практичный и экономичный способ улучшения свойств ПЛА. Эластомеры могут рассматриваться в качестве такой улучшающей добавки. Различные эластомеры использовались для создания композиций на основе ПЛА, такие как полиуретан [10], полиамидный эластомер [11].

Несмотря на то, что эти эластомеры действительно улучшают свойства ПЛА, большинство из них представляют собой синтетические каучуки, которые оказывают негативное воздействие на окружающую среду. В свою очередь натуральный каучук – это возобновляемый ресурс, получаемый из каучуковых деревьев.

Он обладает уникальным сочетанием механических свойств, биосовместимости и способности к биологическому разложению, что делает его идеальным кандидатом для смешивания с ПЛА [12–14].

Так, работа [15] направлена на сравнение механических свойств, теплофизических характеристик и морфологии бинарных смесей, полученных из ПЛА/НК. Содержание НК в композициях не превышало 30 масс. %. Исследование морфологии бинарных смесей ПЛА/НК показало, что частицы каучука диспергированы в виде мелких капель в матрице ПЛА. С увеличением содержания НК происходило увеличение агломератов каучука, что свидетельствует о несмешиваемости компонентов полимерной смеси, где размер дисперсной фазы увеличивался с увеличением концентрации НК в смеси [16]. Физико-механические характеристики композиций: модуль упругости, прочность при разрыве уменьшаются при добавлении НК, по сравнению с исходным ПЛА. Оптимальным содержанием НК в композиции на основе ПЛА авторы считают около 10 масс. %.

Важное место занимают исследования влияния деструктивных факторов на структуру и свойства ПЛА, и композиций на его основе, таких как гидролиз [17–19], биodeградация [20–22], особенный интерес представляет изучение фотодеградации [23–25].

Изучение деградации композитов имеет важное значение не только с точки зрения долговечности материала, в течение срока его использования, но и первостепенное значение с точки зрения периода после потребления. Вследствие того, что ультрафиолетовое излучение является агрессивным фактором по отношению к полилактиду, важно проанализировать влияние добавки натурального каучука в матрицу ПЛА на стойкость композиций ПЛА/НК к фотостарению.

Материалы и методы исследования

В качестве исследуемых материалов были получены пленки на основе полилактида (марка 4032D, NatureWorks, США) с натуральным каучуком (марка SVR-3L, Вьетнам) растворным методом в хлороформе – 9 %-ные растворы полимеров. Содержание НК 0, 5, 10 и 15 масс. %.

Процесс плавления образцов исследовали на дифференциальном сканирующем калориметре DSC 214 Polyma (Netzsch, Германия) при скорости нагрева 10 град/мин и массе образца ($5 \pm 0,3$) мг.

Величину степени кристалличности $\chi_{кр}$ рассчитывали по формуле (1):

$$\chi_{кр} (\%) = 100 \times \Delta H_{пл} / \Delta H_{пл}^*, \quad (1)$$

где $\chi_{кр}$ – степень кристалличности, теплота плавления идеального кристалла ПЛА $\Delta H_{пл}^* = 93,1$ Дж/г [26], $\Delta H_{пл}$ – теплота плавления, полученная экспериментально.

Инфракрасные спектры образцов регистрировали на ИК-Фурье-спектрометре Lumos (Bruker, Германия) при $T = (23 \pm 2)$ °C в диапазоне волновых чисел $4000 \leq \nu \leq 600$ см⁻¹ в отраженном свете методом нарушенного полного внутреннего отражения (МНПВО).

Исследование механических характеристик образцов смесей проводили на разрывной машине Devotrans DVT GP UG 5 (Турция) по ГОСТ 11262-2017 (ISO 527-2:2012). Скорость нагружения составляла 50 мм/мин. Проводился анализ таких показателей как прочность при растяжении и относительное удлинение, количество образцов каждого состава 7.

Исследуемые образцы облучали ультрафиолетом, длина волны $\lambda = 254$ нм. В качестве источника УФ-излучения использовали установку Vilber Lourmat 6 – LC (Франция). Максимальное время эксперимента 50 часов. Для испытания применяли квадратные пленочные образцы со стороной 30 мм.

Экспериментальная часть

Известно, что ПЛА подвержен фоторазрушению под воздействием солнечного или искусственного света. Он активно поглощает ультрафиолетовый свет и разлагается через механизм Норриша II (рис. 1) по радикальному механизму: радикалы распространяются на сложноэфирную связь и вызывают случайное расщепление цепи. Деградация ПЛА приводит к снижению молекулярной массы, изменению цвета или, в конечном счете, резкой потере механических характеристик [25, 27, 28].

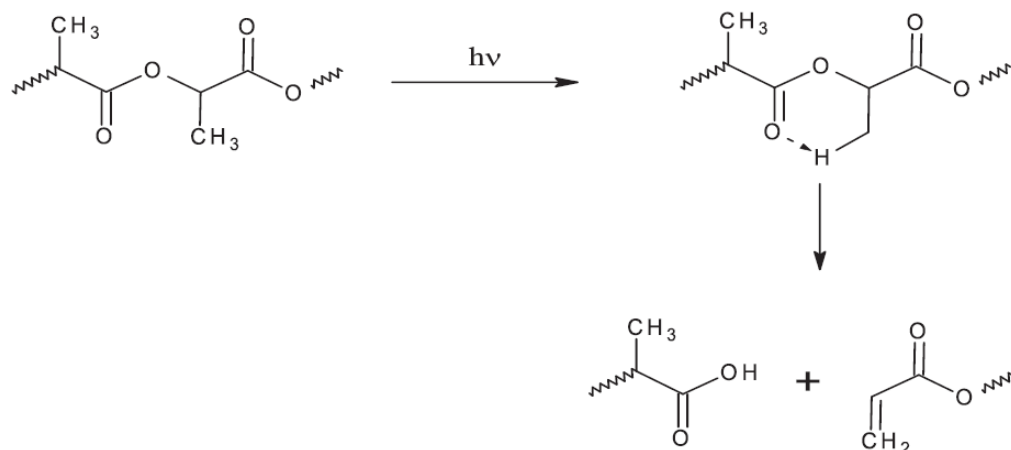


Рис. 1. Механизм фотореакции по типу Норриша II [25]

Наличие добавок в матрице полилактида может как усиливать процесс фоторазрушения, так и блокировать его. Фоторазрушение биокompозитов ПЛА сильно зависит от содержания наполнителей и их природы. Агрегация наполнителей может привести к ускоренному разложению из-за большего количества структурных дефектов, которые облегчают процесс разрушения. Так, в исследовании [25] фотодеградацию изучали при действии длины волны $\lambda = 254$ нм, в качестве добавки использовался монтмориллонит. Было установлено, что его добавка задерживает скорость разрушения полилактида. Следует отметить, что длина волны влияет на длительность эксперимента и скорость структурных преобразований в полимере. В работе [29] изучали разрушение нетканого материала на основе ПЛА с добавкой натурального каучука под действием УФ-излучения длиной волны $\lambda = 365$ нм, что соответствовало более мягкому излучению, поэтому в этих условиях происходил распад аморфной фазы и увеличение степени кристалличности ПЛА в образцах ПЛА/НК, что можно было наблюдать после 50 ч воздействия ультрафиолетового излучения. Возможно, что воздействие такой длины волны УФ-излучения вызывает эффект отжига, при котором температура стеклования, температура плавления и степень кристалличности увеличиваются. Авторы предполагают, что при дальнейшем эксперименте тепловые характеристики чистого ПЛА начнут снижаться.

В данной работе пленочные образцы на основе полилактида и его композиты с добавкой натурального каучука до и после воздействия ультрафиолетового излучения были проанализированы с помощью метода ИК-спектроскопии, который является одним из основных методов исследования молекулярной структуры и межмолекулярного взаимодействия. Изменения интенсивности сигнала по отношению к конкретным химическим группам являются основой для анализа механизма реакции, а также состава производных продуктов реакции (рис. 2, 3).

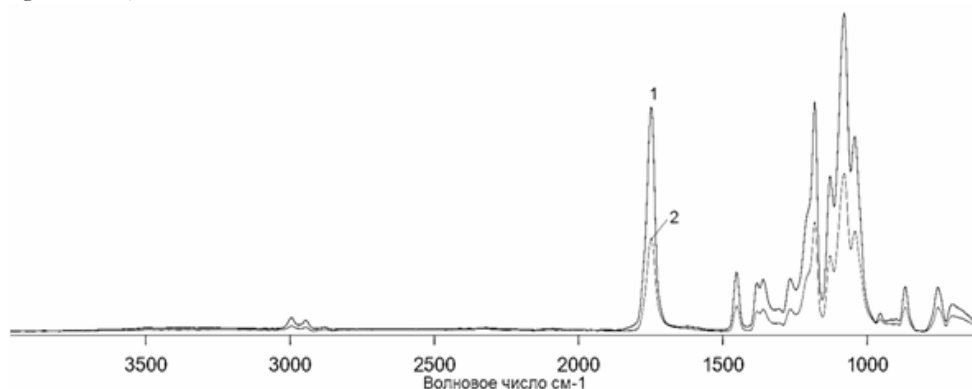


Рис. 2. ИК-спектры (МНПВО) исходного образца ПЛА (1) и после (2) 50 ч ультрафиолетового излучения ($\lambda = 254$ нм)

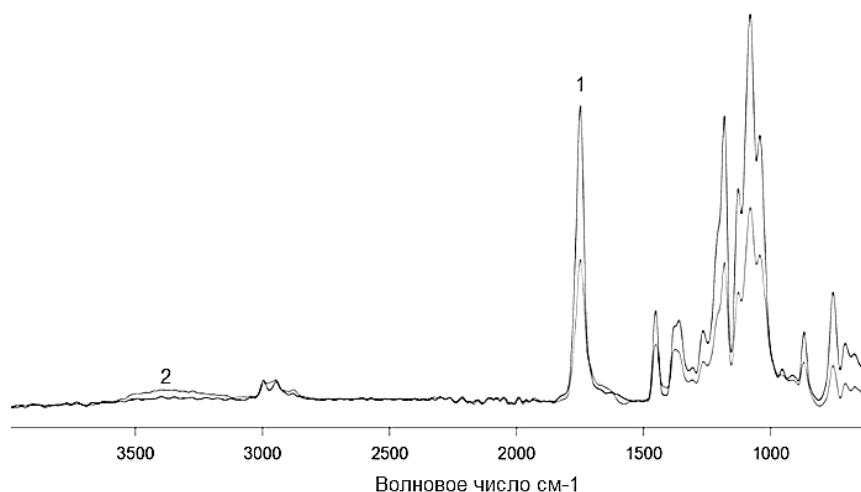


Рис. 3. ИК-спектры (МНПВО) исходного образца 85 ПЛА/15 НК (1) и после (2) 50 часов ультрафиолетового излучения ($\lambda = 254$ нм)

На ИК-спектрах в композициях с каучуком заметно увеличение интенсивности полос в области $3560\text{--}3050\text{ см}^{-1}$ (рис. 3), что свидетельствует о накоплении гидроксильных групп, образовавшихся в процессе окисления полиизопрена. В чистом ПЛА подобного эффекта не наблюдается. Во всех образцах ПЛА/НК после воздействия УФ интенсивность остальных структурно чувствительных полос уменьшилась. Полосы поглощения $1380\text{--}1000\text{ см}^{-1}$ относятся к пространственным флуктуациям --C--O-- групп.

В интервале $1900\text{--}1600\text{ см}^{-1}$ выделяется пик 1745 см^{-1} , который относится к группам --C=O . Уменьшение интенсивности этих полос, по-видимому, происходит за счет элиминации эфирных групп в процессе деградации. Полосы 755 и 870 см^{-1} , соответствующие кристаллической и аморфной фазе ПЛА, также менее интенсивны после фотодеградации.

Как сказано ранее, в отношении ПЛА, сообщалось о двух фотолитических механизмах, Норриш I и Норриш II. Когда происходит первый механизм, макромолекула разлагается на свободные радикалы и сегменты цепи, уменьшая молекулярную массу [30, 31]. Однако преобладающим механизмом фотодеградации ПЛА является Норриш II. В соответствии с этим механизмом полимерная цепь поглощает фотон, что приводит к расщеплению цепи C--O . Образование гидроперекисей приводит к деградации с образованием концевых групп карбоновой кислоты и дикетона.

Методом ДСК подтверждается изменение структуры композиций ПЛА/НК. Теплофизические характеристики образцов ПЛА и ПЛА/НК определяли методом ДСК до и после ультрафиолетового воздействия (табл. 1).

Таблица 1

Теплофизические характеристики пленочных образцов ПЛА/НК до и после 50 ч воздействия УФ-излучения ($\lambda = 254$ нм)

Содержание НК, масс. %	$T_{пл}, ^\circ\text{C}$ ($\Delta \pm 0,5 ^\circ\text{C}$)		χ_c % ($\Delta \pm 1$ %)	
	Исходные	После УФ 50 ч	Исходные	После УФ 50 ч
0	165	160	33	30
5	166	162	35	32
10	163	161	30	26
15	161	157	30	26

Данные указывают на то, что ПЛА подвержен фоторазрушению, поскольку его молекулярная структура способствует фотолизу его сложноэфирной группы. Снижение $T_{пл}$ на $2\text{--}5 ^\circ\text{C}$, а степени кристалличности на $3\text{--}4$ % свидетельствует о разрушении кристаллической структуры ПЛА. С другой стороны наличие в композиции натурального каучука в количестве выше 10 масс. % способствует небольшому торможению фотолитических процессов, что может положительно отразиться на свойстве материала при эксплуатации.

Ультрафиолетовое излучение напрямую оказывает негативное воздействие на механические характеристики ПЛА и смесевых композиций на его основе (рис. 4) [32].

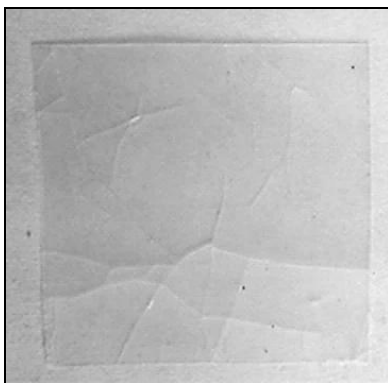


Рис. 4. Внешний вид образца ПЛА после воздействия 50 ч УФ

В свою очередь НК в смеси способствует улучшению эластичности композитов. Если ПЛА после 25 ч воздействия УФ-излучения подвергается хрупкому разрушению, невозможно оценить механические характеристики. Наличие НК в количестве 15 масс. % в смеси позволяет определить величины прочности при растяжении и относительного удлинения после УФ-излучения, которые снижаются на 2 МПа и 1,5 % соответственно.

Таким образом, влияние фотоокисления на чистый полилактид и свойства композитов на его основе с добавкой натурального каучука в количестве 5–15 масс. % были изучены в ускоренных лабораторных условиях. Установлено, что УФ-излучение длиной волны $\lambda = 254$ нм влияет на структуру и свойства композиций: происходит распад кристаллической фазы в матрице ПЛА, что приводит к ухудшению физико-механических свойств исследуемых смесей. Также отмечается, что наличие НК в смеси свыше 10 масс. % может способствовать замедлению фотодеструкции композиций. Таким образом, в зависимости от области применения и требуемых эксплуатационных характеристик, можно использовать менее или более стойкие композиционные материалы ПЛА/НК к УФ старению.

Благодарность

Результаты исследования получены в рамках гранта Президента Российской Федерации на государственную поддержку молодых российских ученых – кандидатов наук № МК-2082.2022.1.3 «Функциональные экоматериалы на основе полилактида и натурального каучука для промышленности и «зеленых» технологий выращивания сельскохозяйственных культур».

Авторы выражают благодарность Центру коллективного пользования РЭУ им. Г.В. Плеханова за предоставленное оборудование.

Библиография

1. Jeon H.J., Kim M.N. Biodegradation of poly(L-lactide) (PLA) exposed to UV irradiation by a mesophilic bacterium // *Int. Biodeterior. Biodegrad.* 2013. V. 85. P. 289–293.
2. Garlotta D. A literature review of polylactid acid // *J. Polym. Environ.* 2001. V. 9. P. 63–84.
3. Theryo G., Jing F., Pitet L.M., Hillmyer M.A. Tough polylactide graft copolymers // *Macromolecules.* 2010. V. 43. P. 7394–7397.
4. Murariu M., Ferreira A.D.S., Alexandre M., Dubois P. Polylactide (PLA) designed with desired end-use properties: 1. PLA compositions with low molecular weight ester-like plasticizers and related performances // *Polym. Adv. Technol.* 2008. V. 19. P. 636–646.
5. Lemmouchi Y., Murariu M., Santos A.M.D., Amass A.J., Schacht E., Dubois P. Plasticization of poly(lactide) with blends of tributyl citrate and low molecular weight poly(D,L-lactide)-b-poly-(ethylene glycol) copolymers // *Eur. Polym. J.* 2009. V. 45. P. 2839–2848.
6. Anderson K.S., Hillmyer M.A. The influence of block copolymer microstructure on the toughness of compatibilized polylactide/ polyethylene blends // *Polymer.* 2004. V. 45. P. 8809–8823.
7. Подзорова М. В., Тертышная Ю. В. Композиционные материалы на основе "зеленых" полимеров: полилактида и поли-3-гидроксибутирата // *ЖПХ.* 2018. Т. 91, № 3. С. 377–384.
8. Jiang L., Zhang J., Wolcott M.P. Comparison of polylactide/nanosized calcium carbonate and polylactide/montmorillonite composites: reinforcing effects and toughening mechanisms // *Polymer.* 2007. V. 48. P. 7632–7644.

9. Роговина С.З., Алексанян К.В., Косарев А.А., Иванушкина Н.Е., Прут Э.В., Берлин А.А. Биоразлагаемые полимерные композиции на основе полилактида и целлюлозы // *Высок. соед. Б.* 2016. Т. 58, № 1. С. 43–52.
10. Han J.J., Huang H.X. Preparation and characterization of biodegradable polylactide/thermoplastic polyurethane elastomer blends // *J. Appl. Polym. Sci.* 2011. V. 120. P. 3217–3223.
11. Zhang W., Chen L., Zhang Y. Surprising shape-memory effect of polylactide resulted from toughening by polyamide elastomer // *Polymer*. 2009. V. 50. P. 1311–1315.
12. Bitinis N., Verdejo R., Cassagnau P., Lopez-Manchado M.A. Structure and properties of polylactide/natural rubber blends // *Mater. Chem. Phys.* 2011. V. 129. P. 823–831.
13. Bitinis N., Sanz A., Nogales A., Verdejo R., Lopez-Manchado M.A., Ezquerro T.A. Deformation mechanisms in polylactic acid/natural rubber/organoclay bionanocomposites as revealed by synchrotron X-ray scattering // *Soft Matter*. 2012. V. 8. P. 8990–8997.
14. Tertyshnaya Y., Karpova S., Moskovskiy M., Dorokhov A. Electrospun polylactide/natural rubber fibers: effect natural rubber content on fiber morphology and properties // *Polymers*. 2021. V. 13. P. 2232.
15. Pongtanayut K., Thongpin C., Santawitee O. The effect of rubber on morphology, thermal properties and mechanical properties of PLA/NR and PLA/ENR blends // *Energy Procedia*. 2013, N 34. P. 888–897.
16. Xu C., Yuan D., Fu L., Chen Y. Physical blend of PLA/NR with co-continuous phase structure: Preparation, rheology property, mechanical properties and morphology // *Polym. Test*. 2014. N 37. P. 94–101.
17. Piemonte V., Gironi F. Kinetics of hydrolytic degradation of PLA // *J. Polym. Environ.* 2013. V. 21. P. 313–318.
18. Zhou Q., Xanthos M. Nanoclay and crystallinity effects on the hydrolytic degradation of polylactide // *Polym. Degrad. Stab.* 2008. V. 93. P. 1450–1459.
19. Тertyшная Ю.В., Подзорова М.В. Разрушение полимерных смесей полилактид-полиэтилен в водной среде // *ЖПХ*. 2021. Т. 94, N 5. P. 638–645.
20. Bang G., Woo Kim S. Biodegradable poly(lactic acid)-based hybrid coating materials for food packaging films with gas barrier properties // *J. Ind. Eng. Chem.* 2012, N 18. P. 1063–1068.
21. Tokiwa Y., Calabia B.P. Biodegradability and biodegradation of poly(lactide) // *Appl. Microbiol. Biotechnol.* 2006. N 72. P. 244–251.
22. Tokiwa Y., Calabia B.P. Biodegradability and biodegradation of polyesters // *J. Polym. Environ.* 2007. N 15. P. 259–267.
23. Podzorova M.V., Tertyshnaya Yu.V., Pantyukhov P.V., Karpova S.G., Popov A.A., Nikolaeva S.G. Photodegradation of films based on polylactide-polyethylene blends // *AIP Conference Proceedings*. 2018. V. 2051. P. 020241.
24. Santonja-Blasco L., Ribes-Greus A., Alamo R.G. Comparative thermal, biological and photodegradation kinetics of polylactide and effect on crystallization rates // *Polym. Degrad. Stab.* 2013. N 98. P. 771–784.
25. Olewnik-Kruszkowska E., Koter I., Skopinska-Wisniewska J., Richert J. Degradation of polylactide composites under UV irradiation at 254 nm // *J. Photochem. Photobiol. A*. 2015. N 311. P. 144–153.
26. Lim L-T., Auras R., Rubino M. Processing technologies for poly(lactic acid) // *Prog. Polym. Sci.* 2008. V. 33. P. 820–852.
27. Kaynak C., Sari B. Accelerated weathering performance of polylactide and its montmorillonite nanocomposite // *Applied Clay Science*. 2016. V. 121–122. P. 86–94.
28. Sakai W., Kinoshita M., Nagata M., Tsutsumi N. ESR studies of photosensitized degradation of poly(L-lactic acid) via photoionization of dopant // *J. Polym. Sci., Part A: Polym. Chem.* 2001. V. 39. P. 706–714.
29. Tertyshnaya Y., Podzorova M., Moskovskiy M. Impact of water and UV irradiation on nonwoven polylactide/natural rubber fiber // *Polymers*. 2021. V. 13. P. 461.
30. Tsuji H., Echizen Y., Nishimura Y. Photodegradation of biodegradable polyesters: a comprehensive study on poly(L-lactide) and poly(ε-caprolactone) // *Polym. Degrad. Stab.* 2006. V. 91. P. 1128–1137.
31. Martin J.W., Chin J.W., Nguyen T. Reciprocity law experiments in polymeric photodegradation: a critical review // *Prog. Org. Coat.* 2003. V. 47. P. 292–311.
32. Тertyшная Ю.В., Подзорова М.В. Влияние ультрафиолетового излучения на структурно-динамические характеристики полилактида и его смесей с полиэтиленом // *Хим. физ.* 2020. Т. 39, № 1. С. 57–65.